

2019 年上海市微波食品包装中邻苯二甲酸酯类 塑化剂迁移风险监测

石鏊杰*, 吴亚平, 左莹, 刘峻

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: **目的** 评估微波食品包装中的邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)塑化剂至食品中的迁移风险进行。**方法** 采集 90 批次微波加热食品, 依据 GB 31604.30-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》, 采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)对样品中的 PAEs 含量进行检测, 并考察样品中 PAEs 的迁移风险。**结果** 90 批次微波加热食品包装中, 共计有 18 批次样品中检出 PAEs 增塑剂, 检出率为 20%。其中 15 批次样品检出含量在 0~10 mg/kg 范围内, 最高检出含量为 29.86 mg/kg。迁移实验未检出有塑化剂的迁移。**结论** 2019 年上海市微波食品包装引入塑化剂污染的风险较低, 正常使用过程中迁移风险较小。

关键词: 微波食品包装; 邻苯二甲酸酯; 迁移风险

Risk monitoring of phthalate plasticizer migration in Shanghai microwave food packaging in 2019

SHI Liu-Jie*, WU Ya-Ping, ZUO Ying, LIU Jun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the migration risk of the phthalic acid esters (PAEs) from the food packaging materials suitable for microwave heating. **Methods** Totally 90 batches of food packaging materials suitable for microwave heating were collected. According to GB 31604.30-2016 *National food safety standard-Determination of phthalates in contact materials and products of food and determination of migration amount*. The content of phthalic acid esters (PAEs) in the samples was detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), and the migration risk of PAEs in the samples was examined. **Results** A total of 18 batches of the 90 batches were found to have PAEs, the detection rate was 20%, in which the content of PAEs in 15 batches were in the range of 0~10 mg/kg, and the highest content was 29.86 mg/kg. The migration experiment did not detect the migration of plasticizer. **Conclusion** Food packaging materials suitable for microwave heating in Shanghai in 2019 has a low risk of introducing plasticizer contamination, and the risk of migration during normal use is small.

KEY WORDS: plastic food packaging materials suitable for microwave heating; phthalic acid esters; migration risk

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)、上海市质量技术监督局科研项目(2018-12)

Fund: Supported by the Shanghai Science and Technology Commission R & D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000), and Scientific Research Project of Shanghai Municipal Bureau of Quality and Technical Supervision (2018-12)

***通讯作者:** 石鏊杰, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品接触材料及制品检测技术。E-mail: shilj@sqi.org.cn

***Corresponding author:** SHI Liu-Jie, Master, Assistant Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China. E-mail: shilj@sqi.org.cn

1 引言

微波食品是依靠微波加热或微波烹调即食的一类预制食品^[1,2]。微波食品包装材料, 一般是指可以用微波炉直接加热处理的食品包装材料^[3,4]。塑料是目前主流的微波食品包装材料, 然而在微波作用下, 塑料材料的聚合物高分子链段振动^[5], 导致其中某些微量小分子化合物溶出, 迁移到食品中, 当迁移量达到一定浓度时就可能危害人体健康^[6-11]。

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)是塑料类食品包装材料中常用的增塑剂, 长期暴露于此类增塑剂有致癌、致畸、致突变的危害, 并且损害生殖系统健康^[12,13]。因此食品及食品包装材料中的 PAEs 增塑剂的污染一直是社会关注热点。各国政府制定了一系列的标准法规, 表 1 汇总了中国、欧盟和韩国对食品接触材料及制品中, 不同种类 PAEs 的特定迁移限量(specific migration limit, SML)要求^[14,15]。

表 1 各国食品接触材料及制品中 PAEs 的特定迁移限量要求(mg/kg)
Table 1 Specific migration limits of PAEs in food contact materials and products in different countries (mg/kg)

PAEs 品种	中国		欧盟	韩国
	中国大陆	中国台湾		
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯[Di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]	1.5	1.5	1.5	1.5
邻苯二甲酸二烯丙酯(diallyl phthalate, DAP)	不得检出	-	不得检出	-
邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)	9.0	9	9(DINP+DIDP)	9(DINP+DIDP)
邻苯二甲酸二异癸酯(di-iso-decylphthalate, DIDP)	未许可使用	9		
邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)	0.3	0.3	0.3	0.3
邻苯二甲酸丁苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP)	未许可使用	30	-	30
己二酸二(2-乙基己)酯(Di-2-ethylhexyl adipate, DEHA)	未许可使用	18	-	18
邻苯二甲酸二癸酯(didecyl phthalate, DNDP)	未许可使用	-	5(DNDP+DNOP)	-
邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)	未许可使用	-		50

本研究对上海市超市和便利店销售的微波加热食品进行了随机采样, 共计 90 批次, 包括拌面、盖浇饭、饭团、三明治、蒸饺等。参照 GB 31604.30-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》^[16]对微波食品包装中常见的 18 种 PAEs 的使用情况及其迁移至食品中的风险进行监测, 进一步积累数据以帮助微波食品包装的监管和产品质量的提升。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Agilent 5975C 气相色谱质谱仪(安捷伦科技有限公司); ML204 电子天平(梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司); B3500-MT 超声波水浴器(上海汇检菁英科技有限公司)。

17 种 PAEs 混合标准溶液(每种浓度均为 1000 mg/L, 正己烷为溶剂, 包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸二苄基酯、邻苯二

甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二壬酯)、邻苯二甲酸二异壬酯标准溶液(浓度为 1000 mg/L, 正己烷为溶剂)(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

拌面、盖浇饭、饭团、三明治、蒸饺、米饭、料理包微波加热食品, 共计 90 批次, 购自本市超市和便利店销售的进行了随机采样。

2.2 实验方法

2.2.1 邻苯二甲酸酯含量的测定

参照 GB 31604.30-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定》^[16]中样品的前处理方法对微波食品包装中的 PAEs 增塑剂进行提取。取 5 g 典型样品, 将试样粉碎至单个碎片直径 ≤ 0.2 cm, 混合均匀, 准确称取 2 g 试样(精确至 0.1 mg)于具塞三角瓶中, 加入 20 mL 正己烷, 超声提取 30 min, 滤纸过滤, 再用 20 mL 正己烷重复上述提取 1 次, 合并提取液用正己烷定容至 50 mL, 再视试样中邻苯二甲酸酯含量做相应的稀释, 混匀后过 0.45 μm 有机相玻璃滤膜, 用 GC/MS 进行测定。

2.2.2 邻苯二甲酸酯迁移量的测定

参照 GB 5009.156-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》^[17]及 GB

31604.1-2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》^[18]对样品进行迁移试验模拟物和模拟条件的选择,在进行迁移试验时,食品接触材料及制品的接触面积(S)与食品或食品模拟物的体积(V)的比(S/V)应反映实际的使用情形,且应取可预见使用情形下的最大的 S/V 比(如最小包装),当无法估算该值时,一般采用 6 dm²食品接触材料及制品接触 1 L 或者 1 kg 的食品模拟物。鉴于微波食品包装与食品接触的特点,即低温短期储存,食品种类复杂,可微波加热,因此采用 4%乙酸和 20%乙醇作为水性食品模拟物,在 20 °C, 3 d 和 100 °C, 15 min 的叠加条件下模拟包装材料与食品的接触条件进行迁移试验;异辛烷作为油脂食品模拟物,在 20 °C, 3 d 和 60 °C, 2 h 的叠加条件下模拟包装材料与食品的接触条件进行迁移试验。

对于 4%乙酸、20%乙醇浸泡液,以 0.6 dm²微波食品包装材料对应 0.1 L 的模拟浸泡液迁移后,量取 10 g 浸泡液于 25 mL 离心管中,加入 4 mL 正己烷,振荡 10 min,离心 5 min,去上层正己烷层,再重复提取 2 次,合并正己烷相于蒸馏瓶中,减压旋蒸,加入 1 mL 正己烷溶解,振荡 3 min,离心 5 min,收集上层清液供仪器测定。

对于异辛烷浸泡液,以 0.6 dm²微波食品包装材料对应 0.1 kg 的模拟浸泡液迁移后,准确取 10 g 浸泡液于蒸馏瓶中,减压旋蒸,加入 1 mL 正己烷溶解,振荡 3 min,离心 5 min,收集上层清液供仪器测定。

2.2.3 气质联用条件

色谱柱: HP-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英弹性毛细管柱;载气: He;载气流速: 1.0 mL/min;进样口: 温度 250 °C,不分流样量 1 μL;柱温: 60 °C 保持 1 min, 20 °C/min 升温到 220 °C,保持 1 min, 5 °C/min 升温到 280 °C,保持 4 min。

质谱条件: 总离子流色谱图(total ions chromatogram, TIC)定性,质量扫描范围: $m/z=40 \sim 500$,选择离子(selection ion mode, SIM)定量。传输线温度: 280 °C;离子源: EI 电子电离源;离子源温度: 250 °C;电子能量: 70 eV。

3 结果与分析

3.1 不同种类微波食品包装中 PAEs 检出情况

本次抽取的 90 批次微波食品包装可以分为 3 类: 46 批次塑料盒,材质均为聚丙烯(polypropylene, PP); 11 批次淋膜纸碗,内层淋膜材质为 PE; 33 批次塑料袋,材质为聚乙烯/尼龙(polyethylene/polyamides, PE/PA)复合材料。对样品中 PAEs 含量的分析,PAEs 的检出率为 20%,PAEs 的含量范围为 2.85~29.86 mg/kg。其中塑料盒中 PAEs 的检出率为 16.6%;淋膜纸碗中 PAEs 的检出率为 36.3%,最高检出含量为 29.86 mg/kg;塑料袋中 PAEs 的检出率为 19.3%,最高检出含量为 21.86 mg/kg。各类样品中 PAEs 含量分布如

表 2 所示,有检出的各样品中塑化剂的具体结果见表 3。

表 2 不同种类样品中 PAEs 含量检出情况

Table 2 Detection of PAEs in different kinds of samples

样品种类	抽样批次	检出批次	检出率/%	含量范围/(mg/kg)
塑料盒	48	8	16.6	2.85~5.90
淋膜纸碗	11	4	36.3	3.21~29.86
塑料袋	31	6	19.3	2.89~21.86

表 3 阳性样品中 PAEs 含量

Table 3 Content of PAEs in positive samples

样品种类	样品编号	材质	检出含量/(mg/kg)	
			DBP	DEHP
塑料盒	1	PP	5.90	2.85
	2	PP	-	4.99
	3	PP	-	3.99
	4	PP	-	3.53
	5	PP	-	3.06
	6	PP	-	3.05
	7	PP	3.67	-
	8	PP	-	3.49
淋膜纸碗	1	PE 淋膜纸	-	4.34
	2	PE 淋膜纸	-	3.47
	3	PE 淋膜纸	-	3.21
	4	PE 淋膜纸	-	29.86
塑料袋	1	PE/PA 复合膜	-	21.86
	2	PE/PA 复合膜	7.12	13.05
	3	PE/PA 复合膜	-	4.87
	4	PE/PA 复合膜	-	4.17
	5	PE/PA 复合膜	-	2.89
	6	PE/PA 复合膜	-	5.98

注:“-”表示未检出。

由表3可知,在18种邻苯类塑化剂中,常检出的主要为DBP和DEHP 2种,其中DBP检出的有3批次,检出量均小于10 mg/kg;DEHP检出的有17批次,但仅有3批次样品的检出量大于10 mg/kg,最高的为29.86 mg/kg。由此可见,目前PAEs增塑剂在微波食品包装中使用量均较少,仅存在轻微的污染现象。

3.2 迁移风险研究

实验对有PAEs检出的18批次样品进行了迁移风险研究,结果显示在4%乙酸和20%乙醇作为水性食品模拟物,20℃,3 d和100℃,15 min的叠加迁移试验条件下,PAEs阳性样品均未检出塑化剂迁移。异辛烷作为油脂食品模拟物,20℃,3 d和60℃,2 h的叠加迁移试验条件下,PAEs阳性样品也均未检出塑化剂迁移。

4 结论

日常生活中,人们越来越倾向于利用微波炉加热食品,而食品在加热过程中瞬间提高的温度会导致包装中有害化学物质迁移,成为严重的安全隐患。本研究对市面上的微波食品包装进行了风险监测,由实验结果可知,抽查的90批次样品中20%有邻苯类塑化剂检出,但塑化剂检出的样品中83.3%样品邻苯类塑化剂含量在1~10 mg/kg范围内。且在4%乙酸和20%乙醇作为水性食品模拟物,20℃,3 d和100℃,15 min的叠加迁移试验条件下,均未检出塑化剂迁移;异辛烷作为油脂食品模拟物,20℃,3 d和60℃,2 h的叠加迁移试验条件下,也均未检出塑化剂迁移。由此可知,本市微波食品包装引入塑化剂污染的风险较低。

但是由于我国对于微波食品塑料包装方面的相关法律法规并不完善,微波食品包装的安全也很难得到全面的保障。因此要建立和完善微波食品包装安全法规,加强监管力度,严格控制塑化剂的使用。与此同时,相关部门应通过媒体等各种渠道加强食品安全知识的教育,消费者自身也应积极学习相关知识,提高食品安全意识。将各种危险因素消除或降低到安全水平,维护公众健康。

参考文献

- [1] Orsat V, Raghavan GSV, Krishnaswamy K. Microwave technology for food processing: An overview of current and future applications [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.
- [2] Jiang H, Liu Z, Wang S. Microwave processing: Effects and impacts on food components [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2018, 58(14): 2476-2489.
- [3] 杨涛, 杨拯冰. 微波食品塑料包装材料[J]. 塑料包装, 2018, 28(1): 22-25.
Yang T, Yang SB. Plastic food packaging materials suitable for microwave heating [J]. Plast Packag, 2018, 28(1): 22-25.
- [4] Schiffmann R. Packaging for microwave foods [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.
- [5] Meda V, Orsat V, Raghavan V. Microwave heating and the dielectric properties of foods [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.
- [6] Sharma S. Effect of microwave heating on the migration of additives from PS, PP and PET container in to food stimulants [J]. Int J Sci, Eng Computer Technol, 2017, 7(1): 61-64.
- [7] 王蓉珍, 李波, 林勤保, 等. 塑料食品包装中化学物质迁移模型研究进展 [J]. 包装工程, 2009, 15(12): 106-110.
Wang RZ, Li B, Lin QB, et al. Research progress of chemical substance migration model for plastic packaging materials [J]. Packag Eng, 2009, 15(12): 106-110.
- [8] 李翠翠, 林雯, 黄崇杏, 等. 微波条件下塑料包装中内分泌干扰物的迁移 [J]. 包装工程, 2015, 27(11): 10-15.
Li CC, Lin W, Huang CX, et al. Migration of EDCs in plastic packaging under microwave heating [J]. Packag Eng, 2015, 27(11): 10-15.
- [9] 李小梅, 宋欢, 林勤保, 等. UPLC 研究塑料食品包装材料中的抗氧化剂及其迁移 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(8): 980-984.
Li XM, Song H, Lin QB, et al. Determination of the antioxidants content and migration level into fatty food simulant from commercial food packages by UPLC [J]. Chem Res Appl, 2010, 22(8): 980-984.
- [10] 张冬, 王强. 微波条件塑料包装化学物质迁移研究 [J]. 当代化工, 2017, 46(6): 1207-1210.
Zhang D, Wang Q. Study on the migration of chemical substances in plastic packaging under microwave irradiation [J]. Contemp Chem Ind, 2017, 46(6): 1207-1210.
- [11] 常稳. 微波用食品塑料包装中添加剂的检测方法、迁移规律及模型研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
Chang W. Detection and migration of additives in food plastic packaging under microwave condition [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [12] 祝惠惠, 罗世鹏, 刘君峰, 等. 快餐和早点包装中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移风险的研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3571-3575.
Zhu HH, Luo SP, Liu JF, et al. Studies on migration risk of phthalic acid esters in packaging of fast food and breakfast [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(11): 3571-3575.
- [13] Bui TT, Giovanoulis G, Cousins AP, et al. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters [J]. Sci Total Environ, 2016, 541: 451-467.
- [14] 潘静静, 钟怀宁, 李丹, 等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控 [J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 85-89.
Pan JJ, Zhong HN, Li D, et al. Risk management of phthalate plasticizers in food contact materials and products [J]. Chin Oil Fats, 2019, 44(4): 85-89.
- [15] 王笑妍, 薛燕波, 者东梅, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状 [J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 95-105.
Wang XY, Xue YB, Zhe DM, et al. Overview of phthalate plasticizers, current regulations and standards [J]. Chin Plast, 2019, 33(6): 95-105.
- [16] GB 31604.30-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定 [S].
GB 31604.30-2016 National food safety standard-Determination of phthalates in food contact materials and products and determination of migration [S].
- [17] GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则 [S].

GB 5009.156-2016 National food safety standard-General principles for pretreatment methods of food contact materials and product migration test [S].

[18] GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则[S].

GB 31604.1-2015 National food safety standard- General rules for testing migration of food contact materials and products [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



石鑑杰, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品接触材料及制品检测技术。

E-mail: shilj@sqi.org.cn

“功能食品与营养活性物质”专题征稿函

功能性食品由于其特殊的营养和保健功能, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“**功能食品与营养活性物质**”专题, 围绕功能性食品的营养研究、开发应用、安全质量控制及活性物质等问题展开讨论, 计划在 2020 年 5~6 月出版。之前也组织过类似的专题, 由南昌大学食品科学与技术国家重点实验室副主任邓泽元教授担任专题主编, 成效很不错, 很多研究人员积极参与进来。

鉴于您在该领域的成就, **学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员**特别邀请有关**食品领域研究人员**为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 **2020 年 04 月 15 日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**功能食品与营养活性物质**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: **功能食品与营养活性物质**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **功能食品与营养活性物质**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部